

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10195283 A**(43) Date of publication of application: **28 . 07 . 98**

(51) Int. Cl

C08L 67/02
C08K 3/22
C08K 3/36
C08K 5/3477
C08K 5/523
C08K 9/06
/(C08L 67/02 , C08L 61:06)

(21) Application number: **09003018**(22) Date of filing: **10 . 01 . 97**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

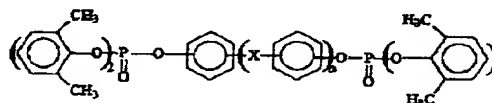
(72) Inventor: **SUZUKI MIOKO**
SAIKI NORITSUGU

(54) **FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful for, e.g. electric, electronic and automobile fields, capable of exhibiting a high flame-retardancy, and good resin kneadability and injection molding processability by using a combination of a specific phosphoric ester with specific quantities of a specific phenol resin and metallic oxide.

SOLUTION: This composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a polyester resin (e.g. a polybutylene terephthalate or polyester elastomer with the above as the hard segment), (B) 5 to 50 pts.wt. of a compound shown by the formula (X is a chemical bond or $C(CH_3)_2$; (n) is 0 or 1), (C) 3 to 40 pts.wt. of a novolak type phenol resin, (D) 0.5 to 20 pts.wt. of an oxide of a metal belonging to group VIII of the 4th cycle or group IB in the periodic table, and, as required, (E) 0.1 to 10 pts.wt. of a silicone powder.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195283

(43)公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 67/02
C 0 8 K 3/22
3/36
5/3477
5/523

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02
C 0 8 K 3/22
3/36
5/3477
5/523

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-3018

(22)出願日 平成9年(1997) 1月10日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 鈴木 美緒子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72)発明者 斎木 紀次

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 少ない難燃剤量によって高度な難燃性を有しかつ燃焼したときに熔融した樹脂の滴下（ドリップ）が生じることのない成型品が得られ、樹脂混練、射出成形の加工性が良好な非ハロゲン系の難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 A) ポリエステル樹脂100重量部、

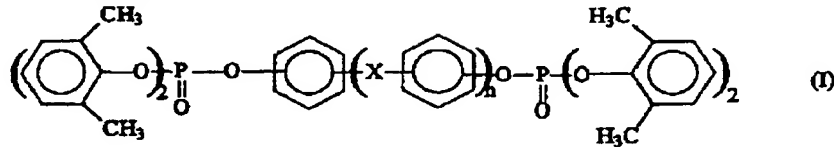
(B) 特定の磷酸エステル5～50重量部、(C) ノボラック型フェノール樹脂3～40重量部、(D) 周期律表第4周期8族に属する元素および第4周期1B族に属する元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素の酸化物である金属酸化物0.5～20重量部よりなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリエステル樹脂 100 重量部、
(B) 一般式 (I) で表されるリン酸エステル 5～50 重量部、
(C) ノボラック型フェノール樹脂 3～40 重量部、
(D) 周期律表第 4 周期 8 族に属する元素および第*

* 4 周期 1 B 族に属する元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素の酸化物である金属酸化物 0.5～20 重量部よりなる難燃性樹脂組成物。

【化 1】



(式中 X は結合手または $-C(CH_3)_2-$ 基を、n は 0 または 1 を表す。)

【請求項 2】 ポリエステル樹脂 (A) がポリブチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするポリエステルエラストマーである請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して (E) メラミン化合物を更に配合してなる請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して (F) シリコンパウダー 0.1～10 重量部をさらに配合してなる請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、樹脂混練及び射出成形の加工性が良好であり、高度な難燃性を有しかつ燃焼したときに熔融した樹脂の滴下（ドリップ）が生じることのない非ハロゲン系の難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレートを始めとするポリエステル樹脂は優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性等を有するため、電気・電子分野、自動車分野などの用途の成形品として広く使用されている。

【0003】これらの中で難燃性が要求される用途は多く、主にハロゲン化合物、アンチモン化合物を難燃剤、難燃助剤に使用して難燃性を付与した樹脂が供されている。

【0004】しかし、ハロゲン系難燃剤は樹脂が電気部品として用いられた場合、分解生成物が電気部品を構成する金属を腐食する場合があります、また一部のハロゲン系難燃剤は環境への影響が問題となったことから、非ハロゲン系の難燃性樹脂が求められている。

【0005】非ハロゲン系の難燃剤としてリン化合物があり、代表的な有機リン化合物としてトリフェニルホスフェート (TPP) 等の低分子量のリン酸エステルが従来からよく使用されている。しかしながらポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂は、比較的加工

温度が高く、低分子量のリン酸エステルを用いた場合ブリードアウトや耐熱性に問題があった。このため特開平 5-1079 号公報では、分子量の高い耐熱性のリン酸エステルが提示されている。また特開平 5-70671 号公報および特開平 6-157880 号公報ではポリアルキレンテレフタレートに対してレゾルシン型芳香族ビスホスフェートやビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート)、メラミンシアヌレートおよび無機充填剤を添加する方法が開示されている。また特開平 7-233311 号公報では熱可塑性ポリエステルに対して縮合リン酸エステル、メラミンシアヌレートのような窒素原子を含む複素環式化合物、ジエポキシ化合物、カルボン酸 2 無水物、ジイソシアネート化合物およびポリカルボジイミド化合物のうちの少なくとも一種よりなる難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。また特開平 7-300561 号公報では特定構造を有する芳香族ホスフェート化合物およびシアヌール酸またはイソシアヌール酸とメラミン系化合物との塩を難燃剤として配合することにより、高い難燃性、機械特性、耐加水分解性を有する難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0006】これらのリン酸エステルをポリエステル樹脂に使用した場合、ブリードアウトや耐熱性の問題は改善されるものの、高度な難燃性を得るにはリン酸エステル及びメラミン化合物などの併用剤を比較的多量に配合する必要がある。このため、樹脂混練の加工性、射出成形の加工性に問題が発生し、また成型品の機械特性等の物性も不十分なものとなった。

【0007】更に、特にガラス繊維を配合する場合、リン酸エステル及び併用剤のメラミン化合物を比較的多量に配合しても十分な難燃性を得ることが困難であった。

【0008】ポリエステル樹脂に対しノボラック型フェノール樹脂を添加する方法は特開平 7-126498 号公報、特開平 7-278267 号公報において開示されており、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を添加することにより、ブリードアウト、流動性、衝撃強度の改良を行い、難燃剤またはフェノール樹脂を熱可塑性樹脂中にマイクロ分散させて難燃性を改良することが提言されている。

【0009】

【発明の解決すべき課題】本発明の課題は、少ない難

燃剤量によって高度な難燃性を有しかつ燃焼したときに熔融した樹脂の滴下（ドリップ）が生じることのない成型品が得られ、樹脂混練、射出成形の加工性が良好な非ハロゲン系の難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供することである。更にガラス繊維を配合する場合、配合量が比較的少量から多量までの広い範囲で難燃性を備えた樹脂組成物とすることである。

【0010】

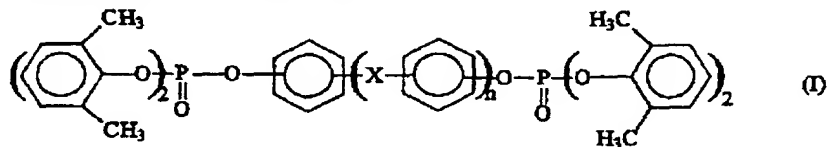
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のリン酸エステルに併用剤として働く特定の化合物を適量組み合わせ使用することにより、樹脂組成物が高度な難燃性を備

*え、かつ樹脂混練、射出成形時に良好な加工性を備えることを見出し、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明は（A）ポリエステル樹脂100重量部、（B）一般式（I）で表される燐酸エステル5～50重量部、（C）ノボラック型フェノール樹脂3～40重量部、（D）周期律表第4周期8族に属する元素および第4周期1B族に属する元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素の酸化物である金属酸化物0.5～20重量部よりなる難燃性樹脂組成物

【0012】

【化2】



【0013】（式中Xは結合手または $-C(CH_3)_2-$ 基を、nは0または1を表わす。）である。

【0014】本発明で用いられるポリエステル樹脂（A）はそれ自体公知のポリエステル樹脂である。

【0015】ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分として例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸；メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等のアルキル置換フタル酸；2,6-ナフタレンジカルボン酸を例示することができる。これらのジカルボン酸成分は単独で用いられてもよく2種以上で用いられてもよい。

【0016】ポリエステル樹脂にはジカルボン酸成分としてアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族または脂環族ジカルボン酸が共重合されていてよい。共重合割合は好ましくは40モル%未満、更に好ましくは20モル%未満である。

【0017】ポリエステル樹脂を構成するジオール成分として例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールを例示することができる。これらのジカルボン酸成分は単独で用いられてもよく、2種以上で用いられてもよい。

【0018】ポリエステル樹脂として例えばポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするポリエステルエラストマー、ポリブ

※チレンナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレートが例示される。

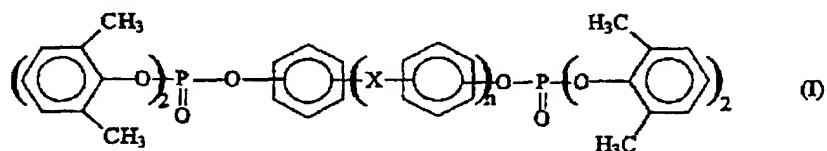
【0019】ポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするポリエステルエラストマーは、ポリエステルのハードセグメントとし、他のポリエステルをソフトセグメントとしてなるポリエステルエラストマーであり、ハードセグメントを構成するポリエステルはポリブチレンテレフタレートであり、ソフトセグメントを構成するポリエステルはテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸からなる群から選択される一種以上のジカルボン酸をジカルボン酸成分とし、炭素数5～10の長鎖ジオールをジオール成分としてなるポリエステルである。ソフトセグメントを構成するポリエステルはその融点が100℃以下又は非晶性であるポリエステルであることが好ましい。

【0020】本発明で用いられるポリエステル樹脂は35℃オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度が0.5～1.4、好ましくは0.6～1.2のものが適用できる。0.5より固有粘度が低いと機械的強度が低くなるため好ましくなく、1.4より高いと流動性等が低下するため好ましくない。

【0021】本発明で用いられるリン酸エステル（B）は、式（I）で表わされる化合物である。

【0022】

【化3】

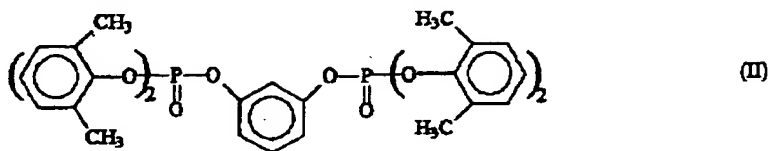


【0023】（式中、Xは結合手または $-C(CH_3)_2-$ を、nは0または1を表わす。）

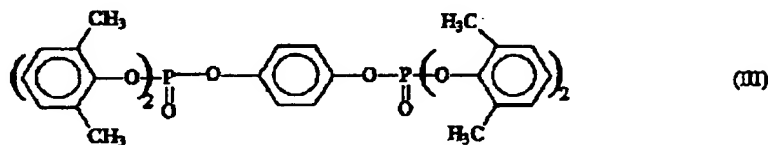
リン酸エステル (B) としては式 (II)、式 (III) または式 (IV) で表される化合物が例示される。

* 【0024】

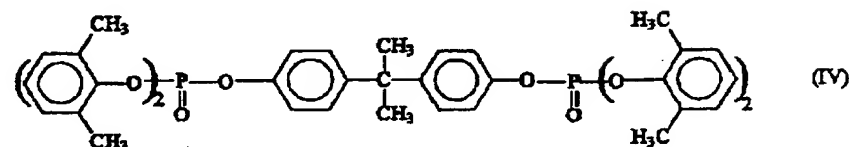
* 【化4】



(II)



(III)



(IV)

【0025】リン酸エステルの添加量はポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して 5~50 重量部、好ましくは 5~40 重量部である。添加量が 5 重量部未満の場合難燃性が充分でなく、50 重量部以上の場合成型品の機械的特性が低くなる。

【0026】本発明で用いられるノボラック型フェノール樹脂 (C) は、熱可塑性のフェノール樹脂である。フェノール、ホルムアルデヒドより得られる純フェノール樹脂または変性フェノール樹脂が用いられる。

【0027】ノボラック型フェノール樹脂の添加量はポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して 3~40 重量部、好ましくは 5~30 重量部である。添加量が 3 重量部未満の場合難燃性が充分でなく、40 重量部以上の場合成型品の機械的特性が低くなる。

【0028】本発明で用いられる金属酸化物 (D) は周期律表第 4 周期 8 族に属する元素および第 4 周期 1 B 族に属する元素よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素の酸化物である金属酸化物である。

【0029】具体的には元素として Fe、Co、Ni、Cu の元素を挙げることができ、金属酸化物として FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CoO、NiO、CuO、Cu₂O を挙げることができる。その他の元素の酸化物である金属酸化物、例えば 2 B 族に属する ZnO を用いた場合には押出性が著しく低下する。金属酸化物の添加量はポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して 0.5~20 重量部、好ましくは 1~15 重量部である。添加量が 0.5 重量部未満の場合難燃性が充分でなく、20 重量部以上の場合成型品の機械的特性が低くなる。

【0030】本発明にはメラミン化合物 (E) が添加されてもよい。用いられるメラミン化合物はメラミン又はその塩であり、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレートが例示される。メラミン化合物が添加される場合、その添加量はポリエステル樹脂 100

重量部に対して 0~100 重量部、好ましくは 0~50 重量部である。100 重量部以上の場合、成型品の機械特性が低くなる。

【0031】本発明にはシリコンパウダー (F) が添加されることが好ましい。用いられるシリコンパウダーはシリカにシランおよびシリコンを担持させたものである。シリコンパウダーが添加される場合、その添加量はポリエステル樹脂 100 重量部に対して好ましくは 0.1~10 重量部である。この範囲であれば良好な成型加工性と難燃性を備えた組成物を得ることができる。

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、無機固体、例えば炭酸カルシウム、酸化チタン、長石系鉱物、クレイ、ホワイトカーボン、カーボンブラック、ガラスビーズ等のごとき粒状または無定形の充填剤、カオリンクレイ、タルク等のごとき板状の充填剤、ガラスフレーク、マイカ、グラファイトなどのごとき鱗片状の充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、ウオラストナイト、チタン酸カリウム等のごとき繊維状の充填剤を添加することができる。

【0033】また、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、核剤、可塑剤、離型剤、顔料、各種エラストマーの如き衝撃改良剤等の通常使用される添加剤をさらに添加することもできる。

【0034】本発明の難燃性樹脂組成物は通常の方法で製造することができる。例えば、本願発明を組成するポリエステル樹脂、リン酸エステル、ノボラック型フェノール樹脂、金属酸化物、ガラス繊維をエクストルーダーを用いて熔融混練する方法を挙げることができる。

【0035】本発明の難燃性樹脂組成物は公知の方法で成形することができる。例えば、射出成形、押出成形で成形することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳述する。
なお、実施例中「部」とは「重量部」を表わす。固有粘度はオルトクロロフェノール溶媒を用いて35℃で測定した値である。なお、各試験は以下の方法に従って評価した。

【0037】〔燃焼試験〕UL94の試験法により、1/8インチの厚みの試験片を用いて難燃性を評価した。難燃性はUL94に記載の評価方法に従ってV-O、V-1、V-2、HBの4種類に分類した。なおこの判定方法に加えて、1回あたりの平均燃焼時間と滴下のデータも記載した。

【0038】〔引張試験〕ASTM-D863に準拠して引張強度を測定した。

*

*【0039】〔曲げ試験〕ASTM-D790に準拠して曲げ強度を測定した。

【0040】〔実施例1～11および比較例1～9〕実施例1～11の組成を表1に、比較例1～9の組成を表2に示す。いずれも押出機には二軸押出機のTEX44（日本製鋼所（株）製）を使用し、シリンダー温度は実施例1～9及び比較例1～7は260℃、実施例10及び比較例8は230℃、実施例11及び比較例9は270℃、吐出量はいずれも35Kg/h、回転数120rpmにて熔融混練を行い、カッターにより樹脂組成物をチップ化した。

【0041】

【表1】

| 組成(部) | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| PBT | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | |
| PBTエラストマー | | | | | | | | | | 100 | |
| PET | | | | | | | | | | | 100 |
| ガラス繊維 | | | | | | | 65 | 65 | 25 | | 65 |
| リン酸エステルA | | | | | 20 | | | | | | |
| リン酸エステルB | 20 | 20 | 20 | 30 | | 20 | 35 | 35 | 20 | 20 | 35 |
| フェノール樹脂 | 25 | 25 | 25 | 15 | 25 | 15 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| アミンシアレート | | | | | | 10 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 5 | | | | | | | | | | |
| Fe ₃ O ₄ | | 5 | | 5 | 5 | 5 | 7 | 7 | 5 | 5 | 7 |
| CuO | | | 5 | | | | | | | | |
| シリコンナノ粒子 | | | | | | | | 2 | | | |

PBT: 株式会社フロンテック 帝人(株)製 固有粘度 1.07

PBTエラストマー: 株式会社フロンテック系エラストマー 帝人(株)製 スペランQ4110AN 固有粘度 1.03

PET: 株式会社フロンテック 帝人(株)製 固有粘度 0.83

ガラス繊維: 旭ガラス(株)製 T124

リン酸エステルA: 式(II)の化合物 大八化学(株)製 PX200

リン酸エステルB: 式(III)の化合物 大八化学(株)製 PX201

フェノール樹脂: 芳香族型フェノール樹脂 住友化学(株)製 PR-63195

アミンシアレート: 日産化学(株)製 MC490

Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO: いずれも和光純薬工業(株)製の試薬1級

シリコンナノ粒子: 東レダウコーニング・シリコン(株)製 DC4-7105

【0042】

※ ※【表2】

| 組成(部) | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PBT | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 1 | |
| PBTエラストマー | | | | | | | | 100 | |
| PET | | | | | | | | | 100 |
| ガラス繊維 | | | | | | 65 | 25 | | 65 |
| リン酸エステルA | | | | | 20 | | | | |
| リン酸エステルB | 20 | 30 | 20 | 20 | | 35 | 20 | 20 | 35 |
| フェノール樹脂 | 25 | 15 | | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| アミンシアレート | | | 25 | 25 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| Fe ₃ O ₄ | | | | 5 | | | | | |
| CuO | | | | | | | | | |
| シリコンナノ粒子 | | | | | | | | | |

【0043】実施例中の押出加工性はいずれもスレッド 50 切れが殆ど起こらず安定なものであった。

【0044】得られたチップを120℃で5時間乾燥後、熔融温度を実施例1～9及び比較例1～7は260℃、金型温度は60℃、実施例10及び比較例8は熔融温度230℃、金型温度は80℃、実施例11及び比較例9は270℃、金型温度は80℃の条件に設定し、燃*

*焼試験片、引張試験片、曲げ試験片を作成した。

【0045】これらの試験片を用いて、燃焼試験、引張試験、曲げ試験を実施した結果を表3及び表4に示す。

【0046】

【表3】

| 特性 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| UL94 燃焼性 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| 1回当たり平均燃焼時間(秒) | 3.8 | 4.5 | 7.2 | 4.8 | 4.1 | 6.2 | 6.3 | 3.1 | 4.9 | 5.2 | 7.4 |
| 滴下(ドリップ) | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 |
| 引張強度(MPa) | 50 | 51 | 49 | 54 | 47 | 57 | 85 | 83 | 63 | - | 131 |
| 曲げ強度(MPa) | 84 | 85 | 82 | 85 | 70 | 87 | 128 | 130 | 99 | - | 188 |

【0047】

※ ※【表4】

| 特性 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| UL94 燃焼性 | HB | HB | V-2 | V-2 | HB | V-1 | V-1 | HB | HB |
| 1回当たり平均燃焼時間(秒) | 12.4 | 13.5 | 1.3 | 2.7 | 13.1 | 12.5 | 11.1 | 10.8 | 11.4 |
| 滴下(ドリップ) | 1/10 | 3/10 | 5/10 | 4/10 | 2/10 | 0/10 | 0/10 | 1/10 | 2/10 |
| 引張強度(MPa) | 52 | 55 | 60 | 68 | 48 | 88 | 65 | - | 130 |
| 曲げ強度(MPa) | 84 | 83 | 91 | 87 | 68 | 130 | 98 | - | 189 |

【0048】表から明らかなように本発明の組成物はフェノール樹脂と金属酸化物を組み合わせることによって非滴下で燃焼時間が減少したV-0相当の高い難燃性を示すことが明らかとなった。

【0049】一方メラミンシアヌレートに金属酸化物を併用してもメラミンシアヌレート特有の非滴下の問題点は解決されず、フェノール樹脂と金属酸化物を併用した本発明の組成物の場合に特異的に効果を有していること30がわかる。

【0050】また、さらにシリコンパウダーを添加することにより、燃焼時間がさらに改善された。本発明の★

★難燃性樹脂組成物は、非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物であって、フェノール樹脂と金属酸化物、更にはシリコンパウダーを併用して用いることによって非滴下かつ燃焼時間が改善される効果を有している。

【0051】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物であって、燃焼時の滴下が抑えられ、燃焼時間が著しく短縮される効果がある。また難燃剤が少量配合されたのみで高度な難燃性を備え、良好な樹脂混練加工性、射出成形加工性を備えることから、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

F I

C 0 8 K 9/06

C 0 8 K 9/06

//(C 0 8 L 67/02

61:06)